

虹彩真珠顔料

特 願 昭 39-57815
出 願 日 昭 39. 10. 12
発 明 者 巨勢朗
東京都世田谷区新町1の3419
同 岡本淑子
東京都文京区林町46
同 北山鉄子
東京都練馬区春日町1の1826
同 蓮精
埼玉県北足立郡新座町大字片山一
両山117の33
出 願 人 財団法人応用光学研究所
東京都新宿区百人町4の400
代 表 者 大塚昭郎
代 理 人 弁理士 中松潤之助 外3名

図面の簡単な説明

第1図Aは、従来の虹彩真珠顔料粒子の干渉原理図を示す。Bは第1図Aの原理に基づく虹彩真珠顔料粒子がベヒクル中に分散し、虹彩を発現している状態を示す。第2図Aは、従来の真珠顔料粒子を規則的に等間隔で配列させることによる虹彩発現の原理図を示す。Bは、第2図Aの原理に基づいて、従来の真珠顔料粒子をベヒクル中に規則的に等間隔に配列させ、虹彩を発現している状態を示す。第3図Aは、本発明による虹彩真珠顔料粒子と、その干渉原理図を示す。Bは、第3図Aの原理に基づいて、本発明による虹彩真珠顔料粒子がベヒクル中に分散し、虹彩を発現している状態を示す。図中、 d は顔料粒子間の距離、 S は、顔料粒子の表面、 L は光線を示す。第4図は、本発明による虹彩真珠顔料の連続製造装置を示す。

発明の詳細な説明

本発明は、真珠顔料に関するものである。詳しくは、高屈折率物質からなる2枚の薄板の間に、低屈折率物質からなる中間層をはさんだサンドイッチ型虹彩真珠顔料を得るにある。

従来、虹彩真珠光沢を発現するためには、大別して2つの方法が行われている。第1の方法は、顔料粒子それ自体に干渉色を持たせ、その粒子を

ベヒクル中に分散させて虹彩を得る方法である(第1図A、B参照)。顔料粒子が干渉色を発現するためには、その粒子はベヒクルと異なる屈折率を有する物質で、その光学的厚さ nd (屈折率 \times 厚さ)が $2,000 \sim 20,000 \text{ \AA}$ の薄板状体である必要がある。通常用いられるベヒクルの屈折率は、 $1.5 \sim 1.6$ 附近であるから、この種の真珠顔料の素材には、屈折率 1.8 以上を有する物質が用いられる。第1図Aにおいて、その断面図に示す通り、此の薄板状体の両面 S_1 、 S_2 で反射した光 L_1 、 L_2 が干渉をおこして発色するので、粒子の厚さに応じて異なった干渉色が得られる。これをベヒクル中に分散させると虹彩真珠光沢を容易に発現できる(第1図B参照)。この場合、粒子間距離 d は等間隔であることを必要としない($d_1 \neq d_2 \neq d_3$)。

第2の方法は、顔料粒子自体は干渉色を有せず、これをベヒクル中で規則正しく配列させた時に、その粒子間距離に応じて虹彩を発現する方法である(第2図B参照)。この場合粒子間距離 d は $d_1 = d_2 = d_3$ の条件が必要である。第2の方法の場合、顔料粒子は、屈折率が 1.8 以上の物質で、 nd が 1600 \AA 以下の薄板状体であればよい。第2図Aにおいて、その配列した状態の断面図で示す如く、粒子面 S_1 、 S_2 、 S_3 、 S_4 、 S_5 で反射された光 L_1 、 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 が干渉を起して発色するのである。

第1図と第2図を比較してみると、視角の変化に伴う干渉色の変化(これは入射角の変化による光路差のちがいによりひきおこされるものである)は、第2図における方が遙かに大きいことがわかる。

虹彩による発色が他の染料や色素、顔料による発色と異なる大きな点は視角の変化にともなう色の変化にあるから、第1の方法と第2の方法を比較すると、第2の方法の方がはるかに優れた虹彩効果を与えるといえる。又、第1の方法では高屈折率物質の顔料粒子自体の厚さを厚くせねばならず、この為に、ふちによる散乱が大きくなり、全体の真珠光沢を著しく減ずるが、第2の方法では顔料粒子は極めて薄いので、真珠光沢の点でも第2の方法がまさっている。

しかるに第2の方法では、極めて薄い板状粒子

をベヒクル中で一定間隔で、規則的に配列固定しなければならぬというまことに困難な問題を伴う。これまでも、これらの方法による虹彩発現の努力がなされて来たが、いづれも特殊な溶媒や高度の技術を必要とし、広く一般に利用し得ない状態であつた。この点では第1の方法は取扱いが非常に簡単で、すぐれた方法といえる。

第1の方法を考察してみると、顔料粒子自体が虹彩を有しているので、これをベヒクル中に分散させると容易に虹彩色を発現出来るという利点を有するが、粒子自体の厚さが $nd = 2,000 \sim 20,000 \text{ \AA}$ であるため顔料粒子のふちによる散乱が大きく、真珠光沢が著しく弱められる。

真珠光沢を強く發揮するには、顔料粒子のふちによる散乱を出来る限り小さくせねばならず、このためには、粒子の厚さを $nd \leq 1,600 \text{ \AA}$ としなければならない。

従つて第1の方法では真珠光沢を犠牲にして虹彩効果を得ていることになる。更に又、この場合、干渉現象で発色する顔料粒子が、高屈折率物質であるため、視角による光路差の変化が少なく、虹彩効果の1つの大きな特徴を完全に生かし得ない欠点を有していることは上記の通りである。

第2の方法を考察してみると、この方法の発色原理は顔料粒子間の距離によるもので、その粒子の厚さを $nd \leq 1,600 \text{ \AA}$ とできるため、粒子のふちによる散乱が少く、又、顔料粒子間に存在するものはベヒクルであるため、つまり低屈折率物質であるから、視角による色の变化も大きく、真珠光沢、虹彩効果ともにすぐれている。しかしこの方法の最大の欠点は、ベヒクル中に顔料粒子を等間隔に配列固定しなければならぬということであり、特殊な条件、高度の分散技術を要し、一般には広く利用し得ない点にある。

本発明者らは、研究の結果以上2つの方法の長所を取入れて、従来の真珠顔料とは全く異つた、サンドイッチ型の顔料を開発し、ベヒクル中で鋭い輝きをもつた真珠光沢と鮮やかな虹彩効果を同時に発現させることに成功した。その詳細は次の通りである。

本発明による虹彩真珠顔料は、高屈折率物質($n \geq 1.8$)からなる2枚の薄板($nd \leq 1,600 \text{ \AA}$)の間に、低屈折率物質($n \leq 1.7$)からなる中間層($nd = 1,000 \sim 20,000 \text{ \AA}$)をはさんだ、サンドイッチ状の透明な薄い積層板状体の細片である。以下この積層板状体細片をサンドイッチ箔と呼ぶ。中間層

を形成する低屈折率物質は、ベヒクルと等しい屈折率を有することが望ましいが屈折率の差が0.2以下であれば用いることが出来る。第3図Aにおいて、このサンドイッチ箔の干渉原理図を示す。高屈折率物質の膜面 S_1 、 S_2 で反射した光 L_1 、 L_2 は、干渉により発色し、中間層の厚さに依存して干渉色が変化する。

本法により得られる物は、高屈折率物質の厚さを極めて薄く出来るため、ふちによる散乱が極めて小さく、前述の第1の方法のものにくらべて、光沢は遙かに強い。又、第1図Aと第3図Aとを比較すればわかるように、視角の変化にともなう色の变化(光路差の変化による)が大きく、虹彩効果も第1の方法のものよりも極めてすぐれている。第2の方法のものと比較すると、本発明によるものは、顔料粒子自体が干渉色を有するため、等間隔で配列固定させるための高度の特殊分散技術を必要とせず、取り扱いが極めて簡単である。又、本発明による虹彩真珠顔料を特殊分散技術によつて規則正しく配列させると、更に深みのある美しい虹彩効果が得られることはいうまでもない。

本発明によるサンドイッチ型虹彩真珠顔料は次の3つの層から形成される。

1. 高屈折率物質からなる薄い層(第1層)
 $n \geq 1.8 \quad nd \leq 1,600 \text{ \AA}$
2. 低屈折率物質からなる薄い層(第2層)
 $n \geq 1.8 \quad nd = 1,000 \sim 20,000 \text{ \AA}$
3. 高屈折率物質からなる薄い層(第3層)
 $n \geq 1.8 \quad nd \leq 1,600 \text{ \AA}$

第1層及び第3層に用いられる高屈折率物質は、ベヒクル及び中間層を形成する第2層との屈折率の差が0.2以上であればよい。一般にベヒクルが1.5~1.6附近の屈折率を有するので、この高屈折率物質としては、1.8以上の物が考えられる。例えば、酸化チタン(TiO_2 、 $n = 2.7 \sim 2.9$)、酸化ジルコニウム(ZrO_2 、 $n = 2.19 \sim 2.20$)、硫化亜鉛(ZnS 、 $n = 2.35$)、酸化錫(SnO_2 、 $n = 1.99 \sim 2.09$)、ビスマスオキシクロライド($BiOCl$ 、 $n = 1.82 \sim 2.01$)などである。

第2層に用いられる低屈折率物質は、ベヒクルと等しい屈折率を有するか、或いはその差が0.2以下であり、第1層及び第3層高屈折率層の屈折率との差が0.2以上あるものであればよく、ベヒクルの屈折率から考えて、二酸化珪素(SiO_2 、 $n = 1.5$)、硼酸(H_3BO_3 、 $n = 1.45$)、弗化マグネシウム

(MgF_2 、 $n=1.32$)及びベヒクルとして一般に使用されるセルローズ誘導体、合成樹脂などが考えられる。

本発明の如きサンドイッチ型虹彩真珠顔料製造には、次の如き諸方法が考えられる。

先ず、上記条件を満たすような低屈折率物質により、その光学の厚さ $nd=1,000\sim 20,000\text{Å}$ の板状結晶を作り、次いでその両面に上記の条件を満たす高屈折率層をその光学の厚さ $nd\leq 1600\text{Å}$ に生成せしめて、虹彩真珠顔料を得る方法である。

又、真空蒸着法を用いて、上記の条件を満たす高屈折率物質および低屈折率物質により、三層サンドイッチ型膜を形成させ、これを粉砕捕集し、虹彩真珠顔料を得る方法である。

又、塗装法を用いて高屈折率物質および低屈折率物質の三層膜を形成させ、これを粉砕し虹彩真珠顔料を得る方法である。

本発明者等は、種々検討の結果、本発明によるサンドイッチ型虹彩真珠顔料製造には、塗装法を用いることとした。

此のサンドイッチ箔製造の順序は、

- 第1過程、可溶性ベースフィルムの形成
- 第2過程、第1層膜（高屈折率層）の形成
- 第3過程、第2層膜（低屈折率層）の形成
- 第4過程、第3層膜（高屈折率層）の形成
- 第5過程、可溶性ベースフィルムの溶解。

本発明によるサンドイッチ箔生成に用いられる物質を挙げると、

- (1) 可溶性ベースフィルム用としては、水または有機溶媒に可溶で、一様な厚さの膜を生成可能な物質、例えば、硝化綿、ゼラチン、ポリビニルアルコールなどがある。
- (2) 第1層及び第3層高屈折率物質層生成に用いられる物質は、四塩化チタン(TiCl_4)、チタン酸エステル(Ti(OR)_4)、三塩化ビスマス(BiCl_3)、ゲルコニウムの有機化合物などである。
- (3) 第2層（中間層）低屈折率物質層生成に用いられる物質は、珪酸ソーダ(Na_2SiO_3)、四塩化珪素(SiCl_4)、珪酸エステル(Si(OR)_4)、高分子溶液、或いはモノマーなどである。

これらの物質を用いて積層膜を作り、その後、可溶性ベースフィルムを溶剤を用いて溶解すれば、第2、第3、第4の過程で形成された3層膜はサンドイッチ状のまゝ、ベースフィルムの溶解

時の膨潤により、 $10\sim 100\mu$ の細片に粉碎され、液中に分散し、美しい虹彩を有した虹彩真珠顔料が得られる。又、粉碎に於ては、必要に応じて機械的粉碎、超音波粉碎なども適用することが出来る。

次にその実施例を示す。

実施例 1

ガラス板上に硝化綿のアセトン溶液を塗布し、アセトンを蒸発させる。チタン酸ブチルの1%ヘキサン溶液を作り、その中に上記の処理をしたガラス板を浸し、緩慢に引き上げる。そのまゝ空气中に静置すると、ヘキサンが蒸発し、ガラス板上には強い光沢を持った無色の酸化チタン膜が形成される。次に珪酸エチルの5%ヘキサン溶液を作り、これに上記の酸化チタン膜をつけたガラス板を浸し緩慢に引き上げる。ヘキサンが蒸発すると同時に緑色の干渉色を持った酸化珪素の膜が形成される。それを再びチタン酸ブチルのヘキサン溶液中から引き上げて酸化チタン酸をつくる。これでベースフィルムの上に緑色のサンドイッチ膜が形成された。これを酢酸ブチル中に投入すると、硝化綿がとけて、同時にサンドイッチ膜は $10\sim 100\mu$ の大きさにこわれて、液中に分散し、緑色の虹彩を持った真珠顔料が得られる。

実施例 2

ポリビニルアルコールの水溶液を塩化ビニルのシートに吹きつけ乾燥させる。このシートをイソプロピルチタネートの0.5%石油エーテル溶液中に浸して徐々に引き上げる。石油エーテルは蒸発して、シートの上には銀色の酸化チタン膜ができる。その上に尿素樹脂ラッカーのキシレン：ブタノール溶液（樹脂分2%）を吹きつけ溶剤を蒸発させると、シートの上には、にぶい赤色の干渉色を有する樹脂膜が形成される。これを再びイソプロピルチタネートの溶液から引き上げて酸化チタン膜をつける。この様に形成されたサンドイッチ膜を鉄製ブラシでこすり、水中に投ずる。80℃に熱すると、ポリビニルアルコールは溶け去り、鮮やかな赤色の虹彩真珠顔料が得られる。

実施例 3

ガラス板上に硝化綿のアセトン溶液を塗布し、乾燥させる。次に2~4分子重合したチタン酸ブチルの0.5%ヘキサン溶液を上記の処理をしたガラス板上に吹きつけ、ヘキサンが蒸発してから、四塩化珪素の蒸気中に置く。1~2分でガラス板表面に金色の虹彩を持った無水珪酸の膜が形成される。それにもう一度、前記チタン酸ブチル

の溶液を吹きつけ、サンドイッチ膜とする。膜上にアセトンを吹きつけると容易に膜はこわれて、 $10 \sim 100 \mu$ の大きさを持つた金色の虹彩真珠顔料が得られる。

実施例 4

上記実施例3により得られた金色の虹彩真珠顔料を電気炉中で $500 \sim 1,000^\circ\text{C}$ にて焙焼する。この様にして得られた微粉末の虹彩真珠顔料は極めてすぐれた耐熱性を有し、高温成型の樹脂を用いた場合、極めて良好な結果を示す。

又、低融点ガラスと共に用いられ、陶器などのうわぐすりとしても用いられる。

実施例 5

サンドイッチ箔を連続的に製造するには、第4図に於て示す如く、幅50cm、長さ20mのマイラーフィルム1を送りロール2から各ロールを通じて巻取りロール3に取りつける。aの槽には硝化綿の1%ブチル溶液、bおよびdの槽には、ブチルチタネート1%ヘキサン溶液、cの槽には、珪酸ソーダの2%水溶液、eの槽には、メタノールを入れる。フィルムの移動速度が 0.5 m/s になるように巻取りロールを回転させると、b、c、dを通過して形成されたサンドイッチ膜は、e槽で破壊され集められる。

以上代表的な実施例を掲げたが、高屈折率物

質、低屈折率物質およびその組み合わせは、それぞれ使用目的に応じて最も適当なものを選択して、無毒性、耐熱性、耐硫化性のものを得ることが出来る。本発明による虹彩真珠顔料は、高屈折率物質からなる2枚の薄板の間に低屈折率物質からなる中間層をはさんだサンドイッチ型虹彩真珠顔料からなるもので、アクリル樹脂、スチロール樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル樹脂などのプラスチック、或いは硝化綿、醋綿、乾性油、ゴムなどのベヒクルに混和させることにより、容易に虹彩真珠光沢を有する模造真珠、成型品、虹彩紙、ペイントなどを得ることが出来る。

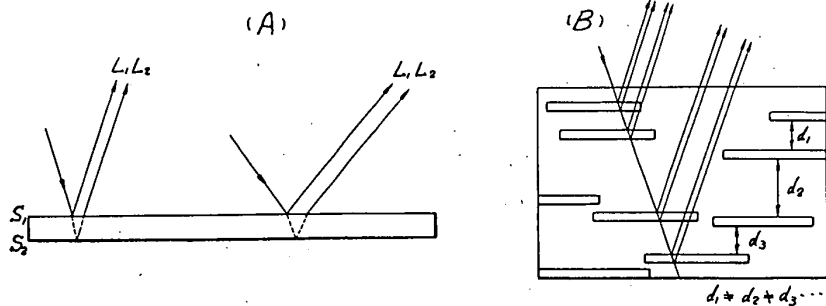
特許請求の範囲

1 高屈折率物質($n \geq 1.8$)の透明な2枚の薄板($nd \leq 1,600 \text{ \AA}$)の間に、上記の高屈折率物質よりも0.2以上低い屈折率を有する物質からなる中間層($nd = 1,000 \sim 20,000 \text{ \AA}$)を形成密着させた透明薄板状サンドイッチ箔よりなる虹彩真珠顔料。

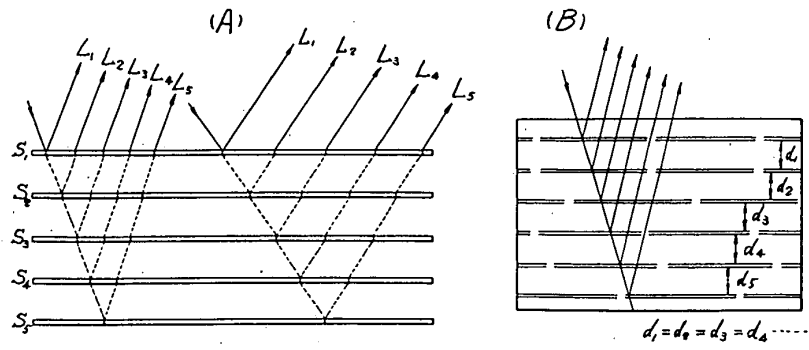
引用文献

特 公 昭42-6809

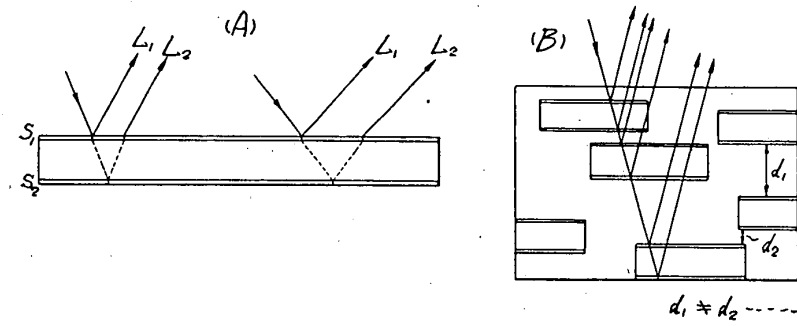
第1図



第2図



第3図



第4図

